



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0041461
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 25일
Date of Application JUN 25, 2003

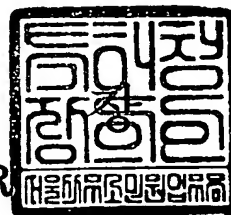
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Inst



2003 년 12 월 04 일

특 허 청

COMMISSIONER





【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.06.25
【발명의 명칭】	이미다졸리움계 액체형 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지
【발명의 영문명칭】	DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS INCLUDING LIQUID TYPE IMIDAZOLIUM ELECTROLYTE
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 신성
【대리인코드】	9-2000-100004-8
【지정된변리사】	변리사 정지원, 변리사 원석희, 변리사 이지연
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강만구
【성명의 영문표기】	KANG, Man Gu
【주민등록번호】	651106-1149510
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 110-203
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박남규
【성명의 영문표기】	PARK, Nam Gyu
【주민등록번호】	600903-1121110
【우편번호】	305-707
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 101-603
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류광선
【성명의 영문표기】	RYU, Kwang Sun

【주민등록번호】	630901-1841210
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 503-1103
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장순호
【성명의 영문표기】	CHANG, Soon Ho
【주민등록번호】	580107-1001021
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 주공아파트 208-1204
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 신성 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	16 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	4 항 237,000 원
【합계】	266,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	133,000 원
【기술이전】	
【기술양도】	희망
【실시권 허여】	희망
【기술지도】	희망
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 상온 내지 고온에서 액체 상태인 이미다졸리움계 물질을 전해질로서 함유하는 염료 감응 태양 전지에 관한 것으로서, 반도체 전극, 대향 전극 및 상기 반도체 전극과 대향 전극 사이에 개재되어 있는 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드계 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지를 제공한다. 본 발명에 의하면, 고온에서 휘발되기 쉬운 유기 용매를 포함하는 요오드계 산화 환원 전해질 대신 상온 및 고온에서도 액체 상태를 유지하는 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드를 전해질로서 사용하기 때문에, 열 안정성 및 온도 안정성이 우수하여 장기적으로 사용 가능하고, 에너지 변환 효율이 높은 염료 감응 태양 전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

염료 감응 태양 전지, 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드, 액체 전해질

【명세서】

【발명의 명칭】

이미다졸리움계 액체형 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지{DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS INCLUDING LIQUID TYPE IMIDAZOLIUM ELECTROLYTE}

【도면의 간단한 설명】

도1은 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 구성을 개략적으로 도시한 도면.

도2는 본 발명에 따른 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드의 열 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프.

도3은 본 발명에 따른 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드의 온도 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프.

도4는 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 광전환 효율 테스트 결과를 도시한 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10: 반도체 전극 12: 전도성 투명 유리 기판

14: 전이 금속 산화물층 20: 대향 전극

22: 전도성 투명 유리 기판 24: 백금층

26: 미세한 구멍 30: 액체형 전해질

40: 고분자층 50: 유리

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <11> 본 발명은 염료 감응 태양 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 상온 내지 고온에서 액체 상태인 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드를 전해질로서 함유하는 염료 감응 태양 전지에 관한 것이다.
- <12> 화석 연료 매장량의 고갈에 따라 태양 에너지를 전기 에너지로 이용하기 위한 관심과 노력이 점차 증가하고 있다. 그 중에서도 환경 오염 물질을 발생시키지 않으면서 태양 에너지를 사용하여 전기를 발생하는 태양 전지 분야는 환경 보호와 에너지 문제 해결을 위한 해결책을 제시한다. 특히, 감광성 염료 분자에 의해 산화물 입자를 나노화하여 태양 전지를 표면 처리한 염료 감응 태양 전지는, 상기 염료가 빛을 흡수하여 전기 에너지를 발생시키고, 환경적으로 무해하며, 또한 제조 공정이 간단하다는 장점을 가진다. 이러한 염료 감응 태양 전지의 전기 에너지 발생 효율을 보다 향상시키기 위한 노력이 계속되고 있다.
- <13> 지금까지 알려진 종래의 염료 감응 태양 전지의 대표적인 예로서 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 태양 전지가 있다. 그라첼 등에 의하여 제안된 태양 전지는 나노 입자 산화물 반도체 음극, 백금 양극, 상기 음극에 코팅된 염료, 그리고 유기 용매를 사용한 산화/환원 전해질로 이루어진 광전기 화학

적 태양 전지로서, 기존의 실리콘 반도체를 사용한 태양 전지에 비하여 제조 단가가 저렴하고 높은 에너지 변환 효율을 가진다는 이점이 있다. 그러나, 이러한 염료 감응 태양 전지는 고체형의 산화/환원 화학종을 유기 용매에 용해시킨 전해질을 포함하기 때문에, 약 100℃를 전후로 하는 고온에서 잘 휘발되는 유기 용매의 특성상 태양광에 의해 태양 전지의 외부 온도가 증가하는 외부 환경하에서 장기적으로 사용하기 어렵다는 문제점이 있다. 따라서, 종래의 염료 감응 태양 전지는 에너지 변환 효율이 우수하고 경제적으로 대량 생산할 수 있음에도 불구하고 실용화되지 못하였다.

<14> 이러한 유기 용매를 함유하는 액체형 전해질의 단점을 해결하기 위한 방법으로서, 유기 용매를 함유하는 전해질에 고분자 재료를 첨가하여 열 안정성을 향상시킨 겔형 고분자 전해질의 개발 등을 포함한 노력들이 진행되고 있다. 그러나, 상기 겔형 고분자 전해질은 근본적으로 유기 용매를 포함하고 있기 때문에, 휘발의 우려가 있어 온도 안정성이 완전히 해결되었다고 보기 어렵다. 또한 휘발을 방지하기 위해 보다 많은 양의 고분자 재료를 첨가하여 겔화 정도를 더 높일 경우에는 산화/환원 화학종의 이온 전도도가 저하되어 에너지 변환 효율이 감소된다는 문제점을 가진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 전해질로서 유기 용매를 근본적으로 사용하지 않고, 상온 및 고온에서도 액체 상태를 유지하는 열 안정성 및 온도 안정성이 우수한 이온성 액체(ionic liquids)를 사용한 염료 감응 태양 전지를 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <16> 본 발명에서는 상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 알킬 이미다졸 계열의 이온성 액체가 이온성을 가지면서 상온 및 고온에서 액체 상태로 존재하고, 비금속 이온과 반응하여 넓은 온도 범위에서도 비휘발성 및 비가연성의 특성을 가지고 있다는 것에 착안하여, 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드를 전해질로서 사용한 염료 감응 태양 전지에 관한 본 발명을 완성하게 되었다.
- <17> 본 발명은 반도체 전극, 대향 전극, 및 상기 반도체 전극과 대향 전극 사이에 개재되어 있는 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드계 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 감응 태양 전지에 관한 것이다. 상기 전해질에는 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드 총 중량의 약 1~30몰%로 요오드(I_2)가 용해되어 있는 것이 바람직하고, 약 5~10몰%로 용해되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- <18> 이하, 본 발명의 바람직한 형태에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- <19> 도1은 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다. 도1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지는 음극으로서 반도체 전극(10), 양극으로서 대향 전극(20), 및 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 액체형 전해질(30)을 포함한다. 여기서 상기 반도체 전극(10)은, 전도성 투명 유리 기판(12) 및 상기 전도성 투명 유리 기판(12) 상에 코팅된 전이 금속 산화물층(14)으로 이루어지고, 상기 전이 금속 산화물층(14)에는 염료 분자가 화학적으로 흡착되어 있다. 또한, 상기 반도체 전극(10)에 대향하는 대향 전극(20)은, 전도성 투명 유리 기판(22) 및 전도성 투명 유리 기판(22)에 코팅된 백금층(24)으로 이루어진다.

- <20> 본 발명에 따른 상기 구성의 염료 감응 태양 전지를 제조하는 방법은 하기와 같다.
- <21> 먼저, 반도체 전극(10)을 제조하기 위해서는 ITO 또는 SnO_2 가 코팅되어 있는 전도성 투명 유리 기판(12)을 준비하고, 전이 금속 산화물로서 이산화티탄을 제조한다. 상기 이산화티탄은, 티타늄(IV) 이소프로폭사이드와 아세트산을 220°C 로 유지되는 오토클레이브 내에서 수열 합성(hydrothermal synthesis)시켜 이산화티탄 콜로이드 용액을 합성한 후, 상기 용액 중의 이산화티탄의 함량이 10~15중량%로 될 때까지 용매를 증발시킴으로써 약 15~30nm 크기의 이산화티탄 입자를 가지는 콜로이드 용액의 형태로 제조한다. 나노 입자 이산화티탄을 가지는 상기 콜로이드 용액에 폴리에틸렌글리콜과 폴리에틸렌옥사이드를 이산화티탄 총 중량의 약 40중량%가 되도록 첨가할 경우, 점성이 있는 이산화티탄 콜로이드 용액을 수득할 수 있다. 이와 같은 방법으로 수득한 점성이 있는 이산화티탄 콜로이드 용액을 미리 준비한 ITO 또는 SnO_2 가 코팅되어 있는 전도성 투명 유리 기판(12)에 약 $10\sim 30\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅한 후, 약 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하여 용액 중의 폴리에틸렌글리콜과 폴리에틸렌옥사이드를 제거하고, 나노 입자 산화물들이 서로 접촉 및 충전되도록 한다. 이때 코팅은 전도성 투명 유리 기판(12)의 사방 약 1cm를 남겨 두고 나머지 영역에 행한다. 이어서, 이산화티탄이 코팅된 전도성 투명 유리 기판(12)을 루테튬 착체로 이루어진 염료 용액 내에 24시간 방치하여, 이산화티탄과의 반응에 의해 루테튬 착체가 전이 금속 산화물층(14)에 흡착되도록 하여 반도체 전극(10)을 완성한다.
- <22> 또한, 상기 대향 전극(20)은, 반도체 전극(10)의 제조를 위해 사용한 전도성 투명 유리 기판(12)과 동일한 전도성 투명 유리 기판(22)을 준비하고, 그 위를 백금으로 코팅하여 백금층(24)을 형성함으로써 완성한다. 상기 반도체 전극(10)의 전이 금속 산화물 코팅에서와 마찬가지로, 대향 전극(20)의 백금 코팅도 또한 전도성 투명 유리 기판(22)의 사방 약 1cm를 제외한 나머지 영역에 행한다.

<23> 상기 반도체 전극과 대향 전극에 개재되어 있는 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지용 액체형 전해질(30)은, 상기 언급한 바와 같이 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드에 요오드가 용해되어 있는 액체 혼합물로 이루어진다. 이러한 전해질을 제조하기 위해서는 먼저, 트리클로로에틸렌 용매를 포함하는 반응 용기에 N-비닐이미다졸을 첨가하여 교반하고, 교반하는 동안에는 트리클로로에틸렌 용매에 아르곤 기체를 공급하여 반응 용기를 아르곤 분위기로 유지한다. 이어서, 상기 반응 용기에 헥실아이오다이드를 천천히 첨가하여 70℃에서 4시간 동안 반응시킨다. 상기 헥실아이오다이드는 에틸아이오다이드, 부틸아이오다이드, 프로필아이오다이드 등의 알킬아이오다이드로 대체할 수 있다. 첨가한 헥실아이오다이드는 반응 용기 내에서 N-비닐이미다졸과 반응하여 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드를 합성한다. 이와 같이 합성된 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드는 상온에서 액체 상태이고 아이오다이드 이온(I^-)을 함유하여 극성을 띠기 때문에, 반응 용기 내의 비극성인 기타 반응물들과의 극성 차이에 의해 분리된 상태로 존재한다. 이에 의해, 반응 산물인 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드를 쉽게 분리하여 수득할 수 있다. 이러한 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드가 염료 감응 태양 전지의 전해질로서 우수한 온도 안정성을 가지기 위해서는 보다 고분자 상태로 존재하는 것이 바람직하고, 이를 위해 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 몰농도를 기준으로 하여 2몰% 정도의 아조 비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile)을 소량의 에탄올에 용해시킨 용액을 라디칼 반응 고분자화 개시제로서 첨가하여 라디칼 반응을 유도할 수 있다. 마지막으로, 상기 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 용액에 소정 농도의 요오드를 용해시켜 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 전해질을 완성한다. 이때 용해시키는 요오드의 바람직한 양은 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 총 중량의 약 1~30몰%이고, 5~10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 요오드는 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 용액 중

에서 아이오다이드 이온과 반응하여 I^- 와 I^{3-} 이온을 생성하고, 이러한 반응 산물들은 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지용 전해질의 산화/환원 화학종으로 작용한다.

<24> 상기와 같이 제조한 반도체 전극(10), 대향 전극(20), 및 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 액체형 전해질(30)을 사용하여 본 발명에 따른 태양 전지를 제조하기 위해, 반도체 전극(10)과 대향 전극(20)을 반도체 전극(10)의 전이 금속 산화물층(14)이 대향 전극(20)의 백금층(24)과 마주보도록 배치한다. 이어서, 반도체 전극(10)의 전이 금속 산화물이 코팅되지 않은 전도성 투명 유리 기판(12) 영역과, 대향 전극(20)의 백금이 코팅되지 않은 전도성 투명 유리 기판(22) 영역을 약 30~50 μ m 두께의 고분자층(40), 예를 들면 SURLYN(상품명, Du Pont사 제)으로 서로 연결시킨다. 상기 고분자층(40)이 반도체 전극(10)의 전도성 투명 유리 기판(12)과 대향 전극(20)의 전도성 투명 유리 기판(22) 각각에 강하게 부착되도록 하기 위하여, 약 100~140℃의 가열 판상에서 약 1~2 기압으로 강하게 밀착시킨다. 반도체 전극(10)과 대향 전극(20)이 고분자층(40)에 의해 연결되면, 육면체 상으로 형성된 통의 내부를 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 액체형 전해질(30)로 채우기 위해 대향 전극(20)의 백금층(24)이 코팅되지 않은 영역에 미세한 구멍(26)을 뚫고 액체형 전해질(30)을 투입한다. 상기 육면체 상으로 형성된 통의 내부가 액체형 전해질(30)로 가득 채워진 후에는 SURLYN(상품명, Du Pont사 제) 등의 유리 제품(50)을 사용하여 순간적으로 가열하여 부착시킴으로써 상기 미세한 구멍(26)을 막는다.

<25> 본 발명에 따라 제조한 태양 전지의 열에 대한 안정성 및 온도에 대한 안정성을 평가하기 위하여, 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드에 요오드를 상기 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 총 중량의 약 5몰%로 첨가한 액체형 전해질 만을 대상으로 하여 하기와 같은 실험을 행하였다.

<26> 실험예 1: 열 안정성 테스트

<27> 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드를 질소 분위기 하에 두고, 5℃/분의 승온 속도로 상온에서 600℃까지 측정함으로써 휘발되는 정도를 테스트 하여 열에 대한 안정성을 관찰하였다. 도2는 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드에 대한 휘발성 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다. 도2에 도시한 바와 같이, 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드는 약 200℃까지 중량의 손실을 거의 나타내지 않았고, 약 230℃ 이상에서부터 휘발되기 시작하였다.

<28> 실험예 2: 온도 안정성 테스트

<29> 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드를 5일 동안 150℃의 온도로 유지하면서 중량의 변화를 관찰하여 온도에 대한 안정성을 테스트하였다. 도3에 도시한 결과에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 전해질은 중량이 손실되는 속도가 매우 느렸고, 5일 동안 손실된 중량은 약 2.5%에 그쳤다.

<30> 이러한 결과들(도2, 도3)은, 태양 전지의 양극과 음극 사이에 투입하는 전해질의 실제 용도를 고려해 보았을때, 본 발명에 따른 전해질이 태양 전지 내에서 직사 광선에 의해 휘발되는 정도가 매우 희박하다는 것을 유추할 수 있다.

<31> 실험예3: 광전환 효율 테스트

<32> 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 광전환 효율은, 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드에 요오드를 상기 1,3-비닐헥실이미다졸리움 아이오다이드 총 중량의 약 5몰%로 첨가

한 액체형 전해질을 함유하는 태양 전지를 대상으로, 광원으로서는 크세논 램프(Xenon Lamp, Oriel, 91193)를 사용하여 태양 조건(AM 1.5)을 표준 태양 전지(Frunhofer Institute Solare Engeriessysteme, Certificate No. C-ISE369, Type of material: Mono-Si + filter)로 보정하면서 관찰하였다. 도4는 본 발명에 따른 염료 감응 태양 전지의 전류 전압 특성을 나타낸 그래프이다. 도4에 나타낸 바와 같이, 최대 가능 전류(I_{sc}), 최대 가능 전압(V_{oc}), 및 fill 계수(fill factor)는 각각 $8.12\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.62V , 및 0.6으로 측정되었다. 광전환 효율은 태양 에너지를 전기 에너지로 변환하는 효율로서 단위 면적당 입사된 에너지($100\text{mW}/\text{cm}^2$)에 대하여 발생된 전기에너지(전류 \times 전압 \times fill 계수)의 비로 계산하고, 도4의 결과에 따라 계산한 본 발명의 태양 전지의 광전환 효율은 3.05%를 나타내었다.

【발명의 효과】

- <33> 본 발명에 따른 1,3-비닐알킬이미다졸 아이오다이드를 전해질로서 포함하는 염료 감응 태양 전지에 의하면, 종래에 전해질로서 사용한 유기 용매의 휘발성 문제를 해결할 수 있기 때문에, 열 안정성 및 온도 안정성이 우수하여 장기적으로 사용 가능한 염료 감응 태양 전지를 제공할 수 있다. 또한, 상기 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드는 요오드와 혼합된 상태에서 상온 및 고온의 넓은 온도 범위에서 액체 상태를 유지하기 때문에, 산화/환원 화학종의 이온 전도도가 우수하여 높은 에너지 변환 효율을 가지는 태양 전지를 제공할 수 있다.
- <34> 이상으로 본 발명을 바람직한 형태를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 형태에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지의 변형이 가능하다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

반도체 전극;

대향 전극; 및

상기 반도체 전극과 대향 전극 사이에 개재되어 있는, 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드계 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료 감응 태양 전지.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 전해질에는 1,3-비닐알킬이미다졸리움 아이오다이드 총 중량의 1~30몰%의 요오드 (I_2)가 용해되어 있는 것을 특징으로 하는

염료 감응 태양 전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 반도체 전극은 전도성 투명 유리 기판, 상기 전도성 투명 유리 기판 상에 코팅된 전이 금속 산화물층 및 전이 금속 산화물층에 흡착된 염료 분자층으로 이루어진 것을 특징으로 하는

염료 감응 태양 전지.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

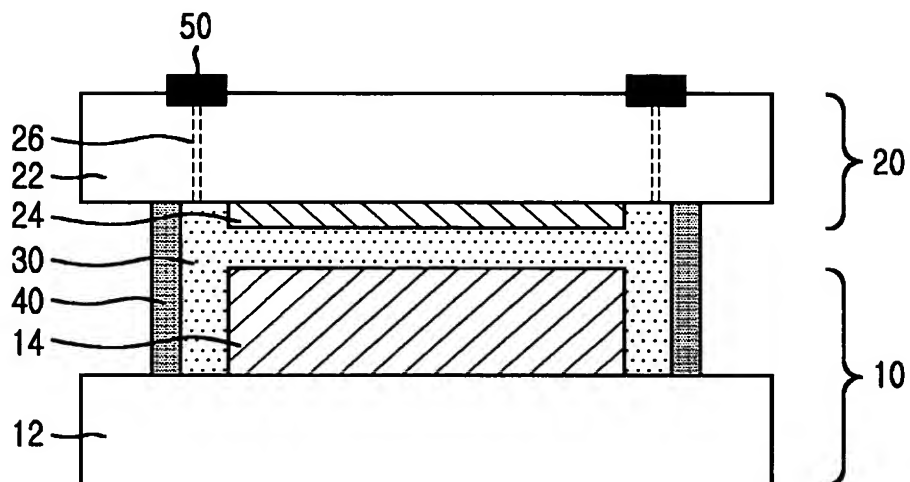
상기 전이 금속 산화물층은 나노 입자 이산화티탄이고, 상기 염료 분자층은 루테늄 착
체인 것을 특징으로 하는

염료 감응 태양 전지.

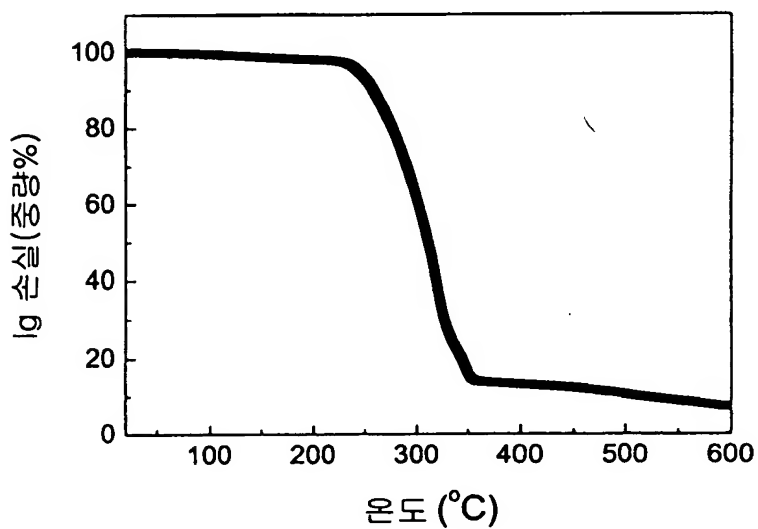


【도면】

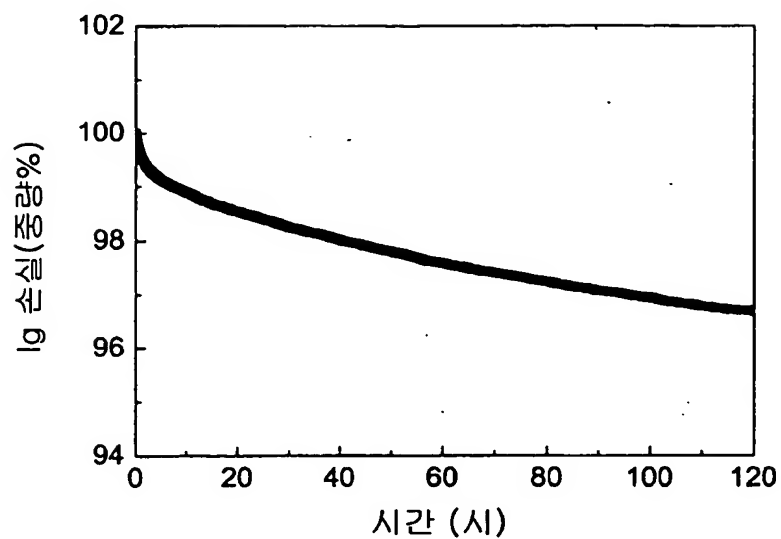
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

